

УДК 538.951, 531.7

PACS: 61.43.Fs, 62.25.+g, 68.60.Bs, 81.07.-b

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.43.9-14

А.І. Погодін, М.Й. Філеп, М.М. Лучинець, О.О. Ямковий, О.П. Кохан, І.П. Студеняк

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Україна,  
e-mail: studenyak@dr.com

## СИНТЕЗ, ВИРОЩУВАННЯ ТА СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ , $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Проведено синтез та вирощування монокристалів твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ . Вивчено взаємодію у системі  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  методами ДТА, РФА та денсиметричним методом. Рентгеноструктурні дослідження показали, що у системі  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  утворюється неперервний ряд твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ , які кристалізуються в гранецентрованій кубічній комірниці  $F\bar{4}3m$ . За результатами ДТА та РФА побудована діаграма стану системи  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ . Встановлено, що концентраційна зміна параметра ґратки відбувається з незначним відхиленням від закону Вегарда.

**Ключові слова:** Тверді розчини, синтез, вирощування, дифрактограма, діаграма стану, параметр ґратки.

### Вступ

Кристали  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  належать до сполук зі структурою аргіродита [1, 2]. Вони характеризуються високими значеннями електричної провідності та малими значеннями енергії активації [3, 4]. Це викликає практичний інтерес до згаданих матеріалів, пов'язаний з можливістю їх використання для потреб твердотільної іоніки, наприклад, у ролі акумуляторів, суперконденсаторів та електрохімічних сенсорів [5-8].

Результати дослідження оптичних властивостей твердих розчинів на основі  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  наведено в роботах [9, 10]. В роботі [10] показано, що в кристалах твердих розчинів  $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$  спостерігається урбахівська поведінка краю поглинання. При катіонному заміщенні  $\text{Ge} \rightarrow \text{Si}$  виявлено нелінійне збільшення ширини оптичної псевдощілини та характерну для твердих розчинів зміну урбахівської енергії.

Метою даної роботи було синтез та вирощування, рентгеноструктурні дослідження, вивчення діаграми стану та концентраційної поведінки параметра

ґратки та густини твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ .

### Методика експерименту

Синтез тетрарних галоген-халькогенсилікатів купруму та аргентуму  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  проводили з простих речовин: міді (99.999%), срібла (99.995%), силіцію (99.99997%), сірки (99.999%), та попередньо синтезованих бінарних купрум (I) йодиду та аргентум (I) йодиду, додатково очищених методом вакуумної дистиляції та спрямованої кристалізації відповідно, взятих у стехіометричних співвідношеннях у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах.

Режим синтезу  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  включав у себе ступінчатий нагрів до 723 К з швидкістю 100 К/год (витримка 48 год), подальше підвищення температури до 1470 К ( $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ) та 1230 К для  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  з швидкістю 50 К/год та витримку при цій температурі протягом 24 годин. Охолодження здійснювали в режимі виключеної печі.

Сплави системи  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  синтезували прямим однотемпературним

методом з попередньо синтезованих тетрарних  $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$ . Режим синтезу включав у себе ступінчатий нагрів з швидкістю 100 К/год до 1023 К і витримку при цій температурі протягом 24 годин, подальше підвищення температури до 1470 К з швидкістю 50 К/год та витримку при цій температурі протягом 72 годин. Температура відпалу складала 873 К, (витримка 120 годин). Охолодження до кімнатної температури здійснювали в режимі виключеної печі.

Взаємодія у системі  $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$  досліджувалась методами ДТА (Pt/PtRh термопари, швидкість нагріву - 700 К/год), РФА (ДРОН 4-07, випромінювання  $\text{CuK}\alpha$ , крок сканування кута  $2\theta - 0.02$  град, експозиція - 0.5 с) та денсиметричним методом.

### Результати та їх обговорення

За результатами РФА проведено розрахунки параметрів елементарної комірки сполук  $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$  і  $\text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$  та сплавів на їх основі. Дифрактограми сполук  $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$  і  $\text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$  проіндексовані в гранецентрованій кубічній комірці  $F\bar{4}3m$ . Кількість і характер рефлексів на дифрактограмах сплавів, що містять 10 – 90 мол.%  $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$ , вказують на те, що в системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Розрахунки дифрактограм сплавів системи  $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$ , а також результати визначення густини наведені у табл.1. За результатами ДТА і РФА побудована діаграма стану системи  $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$ , яка представлена на рис.1.

Діаграма стану характеризується утворенням необмежених  $\alpha$ -твердих розчинів на основі обох сполук з мінімумом на кривій ліквідусу (2-ий тип за Розебомом). Координати точки мінімуму 16 мол.%  $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$ , 1165 К.

Діаграму стану системи  $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$  можна розділити на такі поля:

L – рідкий розплав;

$L + \alpha'$  – двофазна область співіснування рідини і неперервного ряду твердих розчинів  $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x})_7\text{Si}_5\text{I}$  на основі

високотемпературних модифікацій  $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$ ;

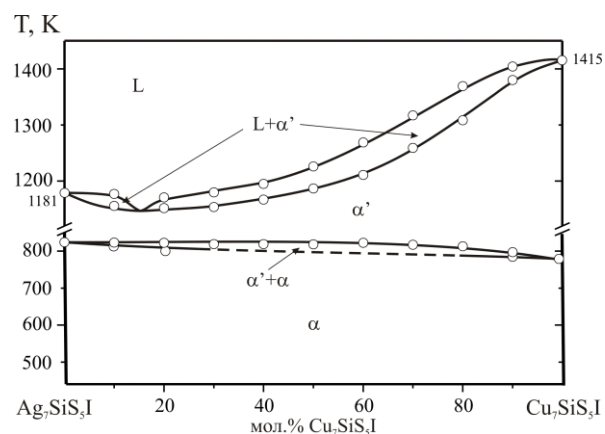


Рис.1. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$ .

$\alpha'$  – однофазна область, де  $\alpha'$ -твердий розчин високотемпературних модифікацій (втм- $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x})_7\text{Si}_5\text{I}$ ) знаходиться у твердому стані.

$\alpha + \alpha'$  – двофазна область співіснування твердих розчинів  $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x})_7\text{Si}_5\text{I}$  на основі високо- і низькотемпературних модифікацій  $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$

$\alpha$  – однофазна область існування твердого розчину низькотемпературних модифікацій (нтм- $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x})_7\text{Si}_5\text{I}$ ).

Концентраційна зміна періоду параметра ґратки (рис.2, суцільна лінія) відбувається з незначним відхиленням “вгору” від закону Вегарда (пунктирна лінія), що свідчить про певне катіонне розупорядкування при утворенні твердого розчину.

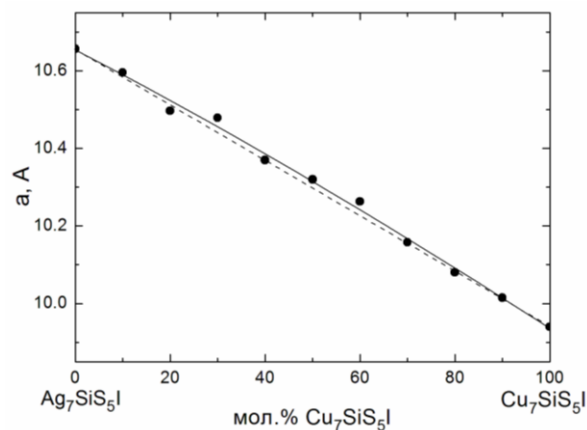
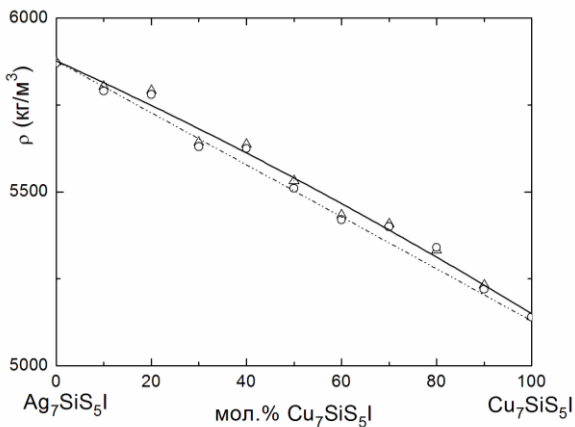


Рис.2. Концентраційна залежність параметра ґратки сплавів системи  $\text{Cu}_7\text{Si}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{Si}_5\text{I}$ .

Таблиця 1. Параметри ґратки і густина сплавів системи  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ 

мол.% $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$	$a, \text{Å}$	Густина (рент.) $\text{кг/м}^3$	Густина (пікн.) $(\pm 10) \text{кг/м}^3$
100	9,940	5141	5140
90	10,015	5232	5220
80	10,080	5332	5340
70	10,158	5407	5400
60	10,263	5434	5420
50	10,320	5531	5510
40	10,370	5637	5625
30	10,479	5642	5630
20	10,497	5791	5780
10	10,596	5803	5790
0	10,657	5874	5870

Як видно з рис 3, залежність густини сплавів від складу (як рентгенівської, так і визначеної пікнометричним методом) є практично лінійною з незначним відхиленням “вгору” від лінійної залежності.

Рис.3. Концентраційна залежність густини сплавів системи  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  ( $\Delta$  – рентгенівська густина,  $\circ$  – пікнометрична густина).

Вирощування монокристалів  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) кристалізацією з розплаву та розчину-розплаву, відповідно, проводили у двозонній трубчатій печі опору (температура зони розплаву 1470 К ( $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ), 1230 К ( $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ), зони відпаалу – 1023 К та 800 К, відповідно) з використанням кварцового контейнера

спеціальної конфігурації. Технологічні умови вирощування монокристалів індивідуальних сполук та твердих розчинів на їх основі наведені у таблиці 2. З метою гомогенізації розплаву проводилася 24 годинна витримка ампули при температурах в діапазоні 1470–1230 К (табл. 2) у зоні розплаву. Вирощування монокристала складається з формування зародку в нижній конусоподібній частині контейнера методом збірної рекристалізації протягом 24 годин та нарощування кристала на сформованій затравці. Оптимальна швидкість переміщення фронту кристалізації складала 0.4–0.5 мм/год, температури відпаалу 1023–800 К (72 год), швидкість охолодження до кімнатної температури – 5 К/год.

Таблиця 2. Технологічні умови вирощування монокристалів  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ).

Склад	Тем-ра зони розпл. (К)	Тем-ра зони відпаалу (К)	Час росту (год)
$\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$	1470	1023	168
$(\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25})_7\text{SiS}_5\text{I}$	1390	930	168
$(\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5})_7\text{SiS}_5\text{I}$	1280	850	168
$(\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75})_7\text{SiS}_5\text{I}$	1220	780	168
$\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$	1230	800	168

За такою методикою були одержані монокристали індивідуальних сполук  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ ,  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75$ ) темно-сірого кольору з металевим блиском довжиною 30 – 40 мм і діаметром 10 – 15 мм.

## Висновки

Проведено синтез та вирощування монокристалів твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ . Сплави системи  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  синтезували прямим одно-температурним методом з попередньо синтезованих тетрарних сполук  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  та  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ . Вирощування монокристалів твердих розчинів  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$

проводили кристалізацією з розчину-розплаву.

Вивчено взаємодію у системі  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  методами ДТА, РФА та денсиметричним методом. Дифрактограми сполук  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  і  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  були проіндексовані в гранецентрованій кубічній комірниці  $F\bar{4}3m$ . Кількість і характер рефлексів на дифрактограмах сплавів системи  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  вказують на те, що в системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів.

За результатами ДТА та РФА побудована діаграма стану системи  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ . Вона характеризується утворенням необмежених  $\alpha$ -твердих

розчинів на основі обох сполук з мінімумом на кривій ліквідусу (2-ий тип за Розебомом). Координати точки мінімуму складають 16 мол.%  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ , 1165 К.

Встановлено, що концентраційна зміна параметру ґратки відбувається з незначним відхиленням від закону Вегарда, що свідчить про певне катіонне розупорядкування при утворенні твердого розчину. Концентраційна залежність густини сплавів системи  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  (як рентгенівської, так і визначеної пікнометричним методом) є також практично лінійною з незначним відхиленням “вгору”.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures // *Mater. Res. Bull.* – 1979. – Vol. 14. – P. 241–248.
2. Nilges T., Pfitzner A. 2005. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors // *Z. Kristallogr.* – 2005. – Vol. 220. – P. 281–294.
3. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors  $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$  ( $X = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $Y = \text{S, Se}$ ;  $Z = \text{Cl, Br, I}$ ) – synthesis and electrical properties // *Solid State Ionics.* – 1987. – Vol.23. – P.21–26.
4. Dziaugys A., Banys J., Kezionis A., Samulionis V., Studenyak I. Conductivity investigations of  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  family fast-ion conductors // *Solid State Ionics.* – 2008. – Vol.179. – P.168–171.
5. Студеняк І.П., Краньчєц М. Процеси розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита. – Ужгород: Говерла, 2007. – 208 с.
6. Orliukas A.F., Kazakevicius E., Kezionis A., Salkus T., Studenyak I.P., Buchuk R.Yu., Prits I.P., Panko V.V. Preparation, electric conductivity and dielectrical properties of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based superionic composites // *Solid State Ionics.* – 2009. – Vol.180. – P.183–186.
7. Studenyak I.P., Kranjčec M., Bilanchuk V. V., Kokhan O.P., Orliukas A.F., Kazakevicius E., Kezionis A., Salkus T. Temperature variation of electrical conductivity and absorption edge in  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  advanced superionic conductor // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2009. – Vol.70. – P.1478–1481.
8. Šalkus T., Kazakevičius E., Banys J., Kranjčec M., Chomolyak A.A., Neimet Yu.Yu., Studenyak I.P. Influence of grain size effect on electrical properties of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  superionic ceramics // *Solid State Ionics.* – 2014. – Vol.262. – P.597–600.
9. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Kranjčec M., Hrechyn M.I., Panko V.V. Crystal growth and phase interaction studies in  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  superionic system // *J. Cryst. Growth.* – 2007. – Vol. 306. – P. 326–329.
10. Бендак А.В., Ямковий О.О., Біланчук В.В., Студеняк І.П. Особливості композиційного розупорядкування в кристалах твердих розчинів  $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$  // Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика. – 2014. – №36. – С.37–40.

Стаття надійшла до редакції 15.05.2018.

А.И. Погодин, М.Й. Филеп, М.М. Лучинец, А.А. Ямковий,  
А.П. Кохан, И.П.Студеняк

Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Украина,  
e-mail: studenyak@dr.com

## СИНТЕЗ, ВЫРАЩИВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ , $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Проведены синтез и выращивание монокристаллов твердых растворов  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ . Изучено взаимодействие в системе  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  методами ДТА, РФА и денсиметрическим методом. Рентгеноструктурные исследования показали, что в системе  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  образуется непрерывный ряд твердых растворов  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$ , которые кристаллизуются в гранцентрированной кубической ячейке  $\overline{\text{F}}43\text{m}$ . По результатам ДТА и РФА построена диаграмма состояний системы  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ . Показано, что концентрационное изменение параметра решетки происходит с незначительным отклонением от закона Вегарда.

**Ключевые слова:** Твердые растворы, синтез, выращивание, дифрактограмма, диаграмма состояния, параметр решетки.

A.I. Pogodin, M.Y. Filep, M.M. Luchynets, O.O. Yamkovy, O.P. Kokhan,  
I.P. Studenyak

Uzhhorod National University, Voloshyna Str., 54, Uzhhorod, 88000, Ukraine,  
e-mail: studenyak@dr.com

## SYNTHESIS, GROWTH AND STRUCTURAL INVESTIGATION OF $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ , $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$ SINGLE CRYSTALS AND SOLID SOLUTIONS ON THEIR BASE

**Purpose.** This work is aimed at synthesis and cgrowth, X-ray investigation, study of the phase diagram and concentration behavior of lattice parameter and density of  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  solid solutions.

**Methods.** Alloys of  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  system were synthesized by means of direct one-temperature method from pre-synthesized  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  and  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  compounds. Growth of single crystals of  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  solid solutions was carried out by means of crystallization from a solution-melt. Interaction in  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  system was investigated by means of differential-thermal analysis (Pt/PtRh thermocouple, heating speed 700 K/h), X-ray phase analysis (DRON 4-07, emission  $\text{CuK}\alpha$ , angle scan step  $2\theta - 0.02$  deg, exposition - 0.5 s) and densimetric methods.

**Results.** According to the results of the X-ray phase analysis, calculations of the parameters of the elementary cell of  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  and  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  compounds and based on them alloys were carried out. The diffraction patterns of  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  and  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  compounds are indexed in face-centered cubic lattice  $\overline{\text{F}}43\text{m}$ . The number and nature of the reflexes on the diffractograms of alloys containing 10-90 mol.% of  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  indicate that a continuous series of solid solutions is formed in the system. According to the results of differential-thermal analysis and X-ray phase analysis, a phase diagram of  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  system was constructed. It is characterized by the formation of unbounded  $\alpha$ -solid solutions based on both compounds with a minimum on the liquidus curve (2nd type by Rozeboom). The coordinates of the minimum point are 16 mol.%  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ , 1165 K. It is established that the

compositional dependences of the lattice parameter and density occur with a slight deviation "upward" from the linear dependence.

**Conclusions.** The synthesis and growth of single crystals of  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  solid solutions were carried out. Alloys of  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  system were synthesized by means of direct one-temperature method from pre-synthesized  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  and  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  compounds. Growth of single crystals of  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  solid solutions was performed by means of crystallization from a solution-melt. Interaction in  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  system was investigated by means of differential-thermal analysis, X-ray phase analysis and densimetric methods. The diffraction patterns of  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  and  $\text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  compounds were indexed in face-centered cubic lattice  $\overline{\text{F}}43\text{m}$ . According to the results of X-ray diffraction studies, it was found that a continuous series of solid solutions is formed in  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  system. The phase diagram of  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Ag}_7\text{SiS}_5\text{I}$  system is characterized by the formation of unbounded  $\alpha$ -solid solutions based on both compounds with a minimum on the liquidus curve (2nd type by Rozeboom) with the coordinates of the minimum point constituting 16 mol.%  $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ , 1165 K. It is shown that the concentration changes of the lattice parameter and density observed with a slight deviation "upward" from the linear dependence.

**Keywords:** Solid solutions, synthesis, growth, diffractogram, phase diagram, lattice parameter.

**PACS:** 61.43.Fs, 62.25.+g, 68.60.Bs, 81.07.-b

## REFERENCES

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures // *Mater. Res. Bull.* – 1979. – Vol. 14. – P. 241–248.
2. Nilges T., Pfitzner A. 2005. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors // *Z. Kristallogr.* – 2005. – Vol. 220. – P. 281–294.
3. Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. New silver superionic conductors  $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$  ( $\text{X} = \text{Si, Ge, Sn; Y} = \text{S, Se; Z} = \text{Cl, Br, I}$ ) – synthesis and electrical properties // *Solid State Ionics.* – 1987. – Vol.23. – P.21-26.
4. Dziaugys A., Banys J., Kezionis A., Samulionis V., Studenyak I. Conductivity investigations of  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  family fast-ion conductors // *Solid State Ionics.* – 2008. – Vol.179. – P.168-171.
5. Studenyak I.P., Kranjčec M. Disorder processes in superionic conductors with argyrodite structure.– Uzhhorod: Hoverla, 2007. – 208 p.
6. Orliukas A.F., Kazakevicius E., Kezionis A., Salkus T., Studenyak I.P., Buchuk R.Yu., Prits I.P., Panko V.V. Preparation, electric conductivity and dielectrical properties of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -based superionic composites // *Solid State Ionics.* – 2009. – Vol.180. – P.183-186.
7. Studenyak I.P., Kranjčec M., Bilanchuk V.V., Kokhan O.P., Orliukas A.F., Kazakevicius E., Kezionis A., Salkus T. Temperature variation of electrical conductivity and absorption edge in  $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  advanced superionic conductor // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2009. – Vol.70. – P.1478-1481.
8. Šalkus T., Kazakevičius E., Banys J., Kranjčec M., Chomolyak A.A., Neimet Yu.Yu., Studenyak I.P. Influence of grain size effect on electrical properties of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  superionic ceramics // *Solid State Ionics.* – 2014. – Vol.262. – P.597-600.
9. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Kranjčec M., Hrechyn M.I., Panko V.V. Crystal growth and phase interaction studies in  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$  superionic system // *J. Cryst. Growth.* – 2007. – Vol. 306. – P. 326–329.
10. Bendak A.V., Yamkovy O.O., Bilanchuk V.V., Studenyak I.P. Peculiarities of compositional disordering in  $\text{Cu}_7(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_5\text{I}$  solid solutions crystals // *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics.* – 2014. – №36. – P. 37-40.